

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08315885
PUBLICATION DATE : 29-11-96

APPLICATION DATE : 16-05-95
APPLICATION NUMBER : 07117035

APPLICANT : HITACHI CHEM CO LTD;

INVENTOR : OTA TOMOHISA;

INT.CL. : H01R 11/01 C09J163/02 C09J163/02 H01B 1/20 H01R 4/04

TITLE : CIRCUIT CONNECTING MATERIAL

ABSTRACT : PURPOSE: To provide circuit connecting material capable of increasing heat resistance, moisture resistance, and workability, and being requester severe reliability; by using an adhesive composition having a given component and a conductive particle.

CONSTITUTION: Circuit connecting material is obtained by using an adhesive composition, having the essential component of phenoxy resin, naphthalene epoxy resin, and a potential hardening agent; and a conductive particle. The molecular weight (MW) of phenoxy resin is 10000 or more, and the potential hardening agent is catalyst type hardening agent of ionic polymerization, and the content of the naphthalene epoxy resin is 10-80wt.% to the whole resin component. Consequently, while quick hardening and preservation can be compatible, the improvement of glass transition temperature, the restraint of a linear expansion coefficient, and high temperature -and high humidity-resistance can be realized.

COPYRIGHT: (C) JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-315885

(43) 公開日 平成8年(1996)11月29日

(51) IntCl ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 R 11/01			H 0 1 R 11/01	J
C 0 9 J 163/02	J F M		C 0 9 J 163/02	J F M
	J F P			J F P
H 0 1 B 1/20			H 0 1 B 1/20	D
H 0 1 R 4/04			H 0 1 R 4/04	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-117035

(22) 出願日 平成7年(1995)5月16日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号(72) 発明者 柳川 俊之
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館研究所内(72) 発明者 藤岡 賢
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館研究所内(72) 発明者 太田 共久
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館研究所内

(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

(54) 【発明の名称】 回路接続材料

(57) 【要約】

【目的】 耐熱性と耐湿性、及び作業性に優れ、特に厳しい信頼性の要求される電気・電子用の回路接続材料を提供すること。

【構成】 下記(1)～(3)の成分を必須とする接着剤組成物と、導電性粒子よりなる回路接続材料。

(1) フェノキシ樹脂、(2) ナフタレン系エポキシ樹脂、(3) 潜在性硬化剤

(2)

特開平8-315885

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記(1)～(3)の成分を必須とする接着剤組成物と、導電性粒子よりなる回路接続材料。

(1) フェノキシ樹脂

(2) ナフタレン系エポキシ樹脂

(3) 潜在性硬化剤

【請求項2】フェノキシ樹脂の分子量(MW)が10000以上である請求項1記載の回路接続材料。

【請求項3】潜在性硬化剤が、オニウム塩である請求項1または2記載の回路接続材料。

【請求項4】ナフタレン系エポキシ樹脂の含有量が樹脂成分全体に対して、10～80重量%である請求項1乃至3のいずれかに記載の回路接続材料。

【請求項5】ナフタレン系エポキシ樹脂がナフタレンジオール系エポキシ樹脂である請求項1乃至4のいずれかに記載の回路接続材料。

【請求項6】導電性粒子の平均粒径が2～18μmである請求項1乃至5のいずれかに記載の回路接続材料。

【請求項7】導電性粒子の含有量が接着剤組成物100体積に対して、0.1～10体積%である請求項1乃至6のいずれかに記載の回路接続材料。

【請求項8】形状がフィルム状である請求項1乃至7のいずれかに記載の回路接続材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は接着剤組成物と導電性粒子を用いた回路接続材料に関する。

【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂系接着剤は、高い接着強さが得られ、耐水性や耐熱性に優れること等から、電気・電子・建築・自動車・航空機等の各種用途に多用されている。中でも一液型エポキシ樹脂系接着剤は、主剤と硬化剤との混合が不要であり使用が簡便なことから、フィルム状・ペースト状・粉体状の形態で使用されている。この場合、エポキシ樹脂と硬化剤及び変性剤との多様な組合せにより、特定の性能を得ることが一般的であり、例えば特開昭62-141083号公報の試みが知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記特開昭62-141083号公報に示されるフィルム状接着剤は、作業性に優れるものの耐熱性と耐湿性が不十分であるという欠点を有していた。この理由は、短時間硬化性(速硬化性)と貯蔵安定性(保存性)の両立により良好な安定性を得ることを目的として、常温で不活性な触媒型硬化剤を用いているために、硬化に際して十分な反応が得られないためである。すなわち、耐熱性の尺度であるガラス転移点(T_g)は、最高100℃付近であり、半導体封止レベルで多用される、例えばプレッシャークッカー試験(PCT、121℃-2atm)といっ

2

たより高温高湿の評価に耐性が不十分であった。なお、耐熱性用途に多用される硬化剤である酸無水物や芳香族アミン、及びポリフェノール等の重付加型の場合では、硬化に数時間以上と長時間が必要であり、作業性が不十分である。本発明の目的は、耐熱性と耐湿性、及び作業性に優れ、特に厳しい信頼性の要求される電気・電子用の回路接続材料を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記(1)～(3)の成分を必須とする接着剤組成物と、導電性粒子よりなる回路接続材料に関する。

(1) フェノキシ樹脂

(2) ナフタレン系エポキシ樹脂

(3) 潜在性硬化剤

【0005】本発明に用いるフェノキシ樹脂について説明する。フェノキシ樹脂は、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)から求められた平均分子量が10000以上の高分子量エポキシ樹脂に相当し、エポキシ樹脂と同様に、ビスフェノールA型、F型、AD型等の種類がある。これらはエポキシ樹脂と構造が類似していることから相溶性がよく、また接着性も良好な特徴を有する。分子量の大きいほどフィルム形成性が容易に得られ、また接続時の流動性に影響する溶融粘度を高範囲に設定できる。平均分子量としては、10000～150000のものが、10000～80000程度のものが溶融粘度や他の樹脂との相溶性等の点からより好ましい。これらの樹脂は、水酸基やカルボキシル基等の極性基を含有すると、エポキシ樹脂との相溶性が向上し、均一な外観や特性を有するフィルムが得られることや、硬化時の反応促進による短時間硬化を得る点からも好ましい。

【0006】本発明に用いるナフタレン系エポキシ樹脂は、1分子内に少なくとも1個以上のナフタレン環を含んだ骨格を有しており、ナフトール系、ナフトレンジオール系等がある。ナフタレン系エポキシ樹脂は、他の高耐熱化用エポキシ樹脂と比較して剛性に優れ、かつ接着剤組成物の硬化物のT_gを向上させ、高温域での膨張係数(α)を低下させることが可能となるという点からより好ましい。また配合量は、フィルム形成性や硬化反応の点から、樹脂成分全体に対して10～80重量%とするのが好ましい。さらに、このナフタレン系エポキシ樹脂には必要に応じて、例えばエピクロロヒドリンとビスフェノールAやF、AD、S等から誘導されるビスフェノール型エポキシ樹脂、エピクロロヒドリンとフェノールノボラックやクレゾールノボラックから誘導されるエポキシノボラック樹脂や、グリシジルアミン、グリシジルエステル、ピフェニル、脂環式、塩素環式等の1分子内に2個以上のグリシジル基を有する各種のエポキシ化合物等を単独にあるいは2種以上を混合して用いることが可能である。上記した混合可能なエポキシ樹脂

50 の中では、ビスフェノール型エポキシ樹脂が分子量の異

(3)

特開平8-315885

3

なるグレードが広く入手可能で、接着性や反応性等を任意に設定できることから好ましい。これらのエポキシ樹脂は、不純物イオン (Na^+ 、 Cl^- 等) や、加水分解性塩素等を300ppm以下に低減した高純度品を用いることが、エレクトロンマイグレーション防止のために好ましい。

【0007】潜在性硬化剤としては、イミダゾール系、ヒドラジド系、三フッ化ホウ素-アミン錯体、スルホニウム塩、アミンイミド、ポリアミンの塩、ジシアンジアミド等、及びこれらの変性物があり、これらは単独または2種以上の混合物として使用できる。これらはアニオンまたはカチオン重合型等のいわゆるイオン重合性の触媒型硬化剤であり、速硬化性を得やすく、また化学量論的な考慮が少なくよいため好ましい。硬化剤としては、その他にポリアミン類、ポリメルカプタン、ポリフェノール、酸無水物等の置付加型の適用や前記触媒型硬化剤との併用も可能である。

【0008】アニオン重合型の触媒型硬化剤としては、第3アミン類やイミダゾール類が主として用いられる。第3アミン類やイミダゾール類を配合したエポキシ樹脂は、160~200℃程度の中温で、数10秒~数時間程度の加熱により硬化するために可使時間が比較的長い。カチオン重合型の触媒型硬化剤としては、エネルギー照射により樹脂を硬化させる感光性オニウム塩、例えば、芳香族ジアソニウム塩、芳香族スルホニウム塩等が主として用いられる。またエネルギー照射以外に、加熱によっても活性化してエポキシ樹脂を硬化させるものとして、脂肪族スルホニウム塩等がある。この種の硬化剤は、速硬化性という特徴を有することから好ましい。これらの硬化剤をポリウレタン系、ポリエステル系等の高分子物質や、Ni、Cu等の金属薄膜及びケイ酸カルシウム等の無機物で被覆してマイクロカプセル化したものは可使時間が延長できるため好ましい。

【0009】上記で得た接着剤組成物中には、通常の添加物等として例えば、充填剤、軟化剤、促進剤、老化防止剤、着色剤、懸濁剤、チキソトロピック剤、カップリング剤及びフェノール樹脂やメラミン樹脂、イソシアネート類等の硬化剤等を含有することもできる。これらの中では、導電性粒子やシリカ等の充填剤及びシリコン、チタン、クロム、ジルコニウム、アルミニウム等の各系のカップリング剤が特に有効である。

【0010】導電性粒子としては、Au、Ag、Ni、Cu、はんだ等の金属粒子やカーボン等があり、これら及び非導電性のガラス、セラミック、プラスチック等により前記した導電層を被覆等により形成したものでよい。プラスチックを核とした場合や熔融金属粒子の場合、加熱加圧により変形性を有するので接合時に電極との接触面積が増加し信頼性が向上するので好ましい。導電性粒子は、接着剤成分100体積に対して、0.1~30体積%の広範囲で用途により使い分ける。過剰な導電性

4

粒子による隣接回路の短絡等を防止するためには、0.1~10体積%とするのがより好ましい。カップリング剤としては、アミノ基やエポキシ基、及びイソシアネート基含有物が、接着性の向上の点から特に好ましい。

【0011】本発明の接着剤組成物は、一液型接着剤として、とりわけICチップと基板との接着や電気回路相互の接着用のフィルム状接着剤として特に有用である。この場合例えば、上記で得た接着剤組成物を溶剤あるいはエマルジョンの場合の分散液等として液状化して、離型紙等の剥離性基材上に形成し、あるいは不織布等の基材に前記配合液を含浸させて剥離性基材上に形成し、硬化剤の活性温度以下で乾燥し、溶剤あるいは分散液等を除去すればよい。この時、用いる溶剤は芳香族炭化水素系と含酸素系の混合溶剤が、材料の溶解性を向上させるため好ましい。ここに含酸素系溶剤のSP値は、8.1~10.7の範囲とすることが潜在性硬化剤の保護上好ましく、酢酸エステル類がより好ましい。また溶剤の沸点は、150℃以下が適用できる。沸点が150℃を超すと乾燥に高温を要し、潜在性硬化剤の活性温度に近いことから、潜在性の低下を招き、低温では乾燥時の作業性が低下する。このため沸点が、60~150℃が好ましく、70~130℃がより好ましい。

【0012】本発明で得た接合材料を用いた電極の接合について説明する。この方法は、回路接続材料を基板上の相対峙する電極間に形成し、加熱加圧により両電極の接触と基板間の接着を得る電極の接合方法である。電極を形成する基板としては、半導体、ガラス、セラミック等の無機質、ポリイミド、ポリカーボネート等の有機物、ガラス/エポキシ等のこれら複合の各組み合わせが適用できる。

【0013】

【作用】本発明においては、フェノキシ樹脂とナフタレン系エポキシ樹脂及び潜在性硬化剤とを含有することにより、速硬化性と保存性の両立を得ながら、ガラス転移温度の向上、線膨張係数の抑制、及び高温高湿性を得ることが可能である。この理由は、フェノキシ樹脂中の水酸基の存在がナフタレン系エポキシ樹脂の硬化反応を促進して速硬化性を可能とし、またフェノキシ樹脂が高分子量で粘度が比較的高いことから、常温域では潜在性硬化剤と接触しにくいことにより、良好な保存性が得られるためである。フェノキシ樹脂は、分子鎖が長くエポキシ樹脂と構造が類似しており、高架橋密度の組成物中で可とう性材料として作用し、高靱性を付与するので高強度でありながらタフネスな組成物が得られる。本発明における回路接続材料は、用いる接着剤がフェノキシ樹脂とナフタレン系エポキシ樹脂及び潜在性硬化剤を含有し、溶剤の種類と沸点を特定し潜在性硬化剤の活性温度以下で乾燥するため、硬化剤の劣化がなく、安定した保存性が得られる。

【0014】

(4)

特開平8-315885

5

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。なお、それぞれの配合比は表1にまとめてある。

実施例1

フェノキシ樹脂（ユニオンカーバイド株式会社製、商品名PKHC、平均分子量45000）50gを、重量比でトルエン（沸点110.6℃、SP値8.90）/酢酸エチル（沸点77.1℃、SP値9.10）=50/50の混合溶剤に溶解して、固形分40%の溶液とした。ナフタレン系エポキシ樹脂（ナフタレンジオール系エポキシ樹脂、大日本インキ化学工業株式会社製、商品名HP-4032、エポキシ当量149、加水分解性塩素130ppm）50gを、重量比でトルエン/酢酸エチル=50/50の混合溶剤に溶解して、固形分40%の溶液とした。潜在性硬化剤は、ノバキュア3941（イミダゾール変性体を核とし、その表面をポリウレタンで被覆してなる平均粒径5μmのマイクロカプセル型硬化剤を、液状ビスフェノールF型エポキシ樹脂中に分散してなるマスターバッチ型硬化剤、活性温度125℃、旭化成工業株式会社製商品名）を用いた。ポリスチレンを核とする粒子の表面に、厚み0.2μmのニッケル層を設け、このニッケル層の外側に、厚み0.02μmの金層を設け、平均粒径10μm、比重2.0の導電性粒子を分散した。固形重量比で樹脂成分100、潜在性硬化剤50となるように配合し、さらに、導電性粒子を3体積%配合分散させ、厚み80μmのフッ素樹脂フィルムに塗工装置を用いて塗布し、75℃、10分の熱風乾燥により、接着剤層の厚みが30μmの回路接続材料を得た。得られたフィルム状接着剤は、室温での十分な柔軟性を示し、また40℃で240時間放置しても、フィルムの性質には変化がほとんどなく、良好な保存性を示した。

【0015】実施例2～4

フェノキシ樹脂/ナフタレン系エポキシ樹脂の固形重量比を50g/50gに代えて、30g/70g（実施例2）、70g/30g（実施例3）、90g/10g（実施例4）、とした他は、実施例1と同様にして回路接続材料を得た。

【0016】実施例5

潜在性硬化剤をマイクロカプセル型硬化剤に代えて、p-アセトキシフェニルベンジルスルホニウム塩の50重量%酢酸エチル溶液（三新化学工業株式会社製、商品名サンエイDSI-60）とし、かつ固形重量比で樹脂成分100に対して、5となるように配合した他は、実施例1と同様にして回路接続材料を得た。

【0017】実施例6

ナフタレン系エポキシ樹脂の配合量を25gとし、これにビスフェノール型エポキシ樹脂（ビスフェノールA型エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ株式会社製、商品名エビコート828、エポキシ当量184）25gを加えた他は、実施例1と同様にして回路接続材料を得た。

6

【0018】実施例7

平均分子量45000のフェノキシ樹脂（PKHC）に代えて、平均分子量25000のフェノキシ樹脂（ユニオンカーバイド株式会社製、商品名PKHA）とした他は、実施例1と同様にして回路接続材料を得た。

【0019】実施例8

導電性粒子の配合量を7体積%とした他は、実施例1と同様にして回路接続材料を得た。

【0020】実施例9

導電性粒子の粒径を5μmとした他は、実施例1と同様にして回路接続材料を得た。

【0021】実施例10

導電性粒子を、平均粒径2μm、凝集粒径10μmのニッケル粒子に代えた他は、実施例1と同様にして回路接続材料を得た。

【0022】比較例1

ナフタレン系エポキシ樹脂に代えて、ビスフェノール型エポキシ樹脂（エビコート828）とした他は、実施例1と同様にして回路接続材料を得た。

【0023】（熱機械分析）実施例1～10、比較例1で得た回路接続材料の一部を、170℃で1分間気中で加熱して硬化させて試料とし、これらを熱分析装置（株式会社マックスサイエンス製、商品名TMA4000）により、引張荷重法、昇温速度10℃/minで測定して、それぞれについてガラス転移温度（Tg/℃）及び線膨張係数（α/ppm）を求めた。この結果を表2に示す。実施例1～10の回路接続材料のTgは、いずれも130～140℃近辺に存在し、また高温域におけるαは、約180ppmであった。ナフタレン系エポキシ樹脂の含有量がわずかである比較例2の回路接続材料のTgが105℃、αが約350ppmであることや、ビスフェノール型エポキシ樹脂を用いた比較例3の回路接続材料のTgが100℃、αが約380ppmであることを考慮すると、実施例1～10の回路接続材料は、高い耐熱性を有すると考えられる。

【0024】（回路の接続）上述の回路接続材料を用いて、ライン幅50μm、ピッチ100μm、厚み18μmの銅回路を500本有するフレキシブル回路板（FPC）同士を170℃、3MPaで20秒間加熱加圧して、幅2mmにわたり接続した。この時、予め一方のFPC上に、回路接続材料の接着面を貼り付けた後、70℃、0.5MPaで5秒間加熱加圧して仮接続し、その後、フッ素樹脂フィルムを剥離してもう一方のFPCと接続した。また、前述のFPCと酸化インジウム（ITO）の層を形成したガラス（表面抵抗20Ω/□）とを170℃、3MPaで20秒間加熱加圧して、幅2mmにわたり接続した。この時、上記と同様にITOガラスに仮接続を行った。

【0025】（接続抵抗の測定）回路の接続後、上記接続部を含むFPCの隣接回路間の抵抗値を、初期と、8

(5)

特開平8-315885

7

8

5℃、85%RHの高温高湿槽中に500時間保持した後、マルチメータで測定した。抵抗値は隣接回路間の抵抗150点の平均($x+3\sigma$)で示した。これらの結果を表2に示す。実施例1で得られた回路接続材料は、良好な接続性を示した。また、初期の接続抵抗も低く、高温高湿試験後の抵抗の上昇もわずかであり、高い耐久性を示した。実施例2～10の回路接続材料も同様に良*

* 好な接続信頼性を示している。これらに対して、ナフタレン系エポキシ樹脂にかえてビスフェノール型エポキシ樹脂を用いた比較例1は、硬化反応が不十分であるため接着状態が悪く、初期の接続抵抗もやや高く、高温高湿試験後の抵抗の上昇も大きい。

[0026]

[表1]

番号	接着剤成分						その他	
	フェノキシ樹脂		エポキシ樹脂		増粘剤/硬化剤		導電性粒子	
	FKBC	FKBA	A	B	1	2	量(vol%)	径(μm)
実施例1	50		50		50		3	10
2	50		70		"		"	"
3	70		80		"		"	"
4	80		10		"		"	"
5	50		50		"	5	"	"
6	50		25	25	50		"	"
7		50	"	"	"		"	"
8	50		"	"	"		7	"
9	"		"	"	"		8	5
10	"		"	"	"		"	10(KL)
比較例1	50			50	"		"	10

エポキシ樹脂 A: ナフタレン系エポキシ樹脂(EP-4058)

B: ビスフェノール型エポキシ樹脂(エピコート828)

増粘剤/硬化剤 1: イミダゾール活性体のマイクロカプセル(E941)

2: 芳香族スルホニウム塩(SI-80)

[0027]

※20※ [表2]

番号	ガラス転移温度 T_g (°C)	線膨張係数 (高温域) α (ppm)	接続信頼性 (Ω)	
			初期	500時間後
実施例1	189	178	1.9	2.4
2	180	180	2.2	2.8
3	184	183	2.0	2.4
4	180	184	1.7	2.2
5	129	189	2.5	3.3
6	135	181	2.4	2.8
7	186	182	1.8	2.6
8	188	177	2.8	3.0
9	184	180	2.6	3.1
10	188	176	1.7	2.5
比較例1	102	689	4.8	10.4

[0028]

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、耐熱性と耐湿性及び作業性に優れ、特に厳しい信頼性の

要求される電気・電子用接着剤として好適な回路接続材料を提供することが可能となった。